

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月30日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-261963

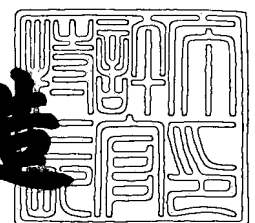
出 願 人  
Applicant (s):

日東電工株式会社

2000年12月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3105244

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00ND028

【提出日】 平成12年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 山本 孝幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 樽野 友浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 渡辺 敬介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 松村 健

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代表者】 山本 英樹

【代理人】

【識別番号】 100101362

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第355190号

【出願日】 平成11年12月14日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802369

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 再剥離用粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粘着剤層を備えた粘着シートであって、該粘着剤層の粘着剤が、分子量  $10^5$  以下の低分子量成分の含有量が 10 重量%以下であるポリマーで構成されていることを特徴とする再剥離用粘着シート。

【請求項 2】 粘着剤を構成するポリマーが、液体二酸化炭素又は超臨界状態の二酸化炭素中でモノマーを重合させて得られるアクリル系ポリマーである請求項 1 記載の再剥離用粘着シート。

【請求項 3】 半導体ウエハ加工用として用いられる請求項 1 又は 2 記載の再剥離用粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種工業部材、例えば、半導体、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品等の製造に際して使用される、低汚染性の再剥離用粘着シート類に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常、半導体集積回路は、高純度シリコン単結晶などをスライスしてウエハとしたのち、ウエハ表面に IC などの所定の回路パターンをエッチング形成して集積回路を組み込み、ついでウエハ裏面を研削機により研削して、ウエハの厚さを  $100 \sim 600 \mu\text{m}$  程度まで薄くし、最後にダイシングしてチップ化することにより製造されている。そして、上記研削時には、ウエハ表面に粘着シート類を貼り付けて、ウエハの破損を防止したり、研削加工を容易にしている。また、上記ダイシング時には、ウエハ裏面側に粘着シート類を貼り付けて、ウエハを接着固定した状態でダイシングし、形成されるチップをフィルム基材側よりニードルで突き上げてピックアップし、ダイパッド上に固定させている。

【0003】

このような目的で用いられる粘着シート類は、研削加工やダイシング加工中に剥離しない程度の粘着力が必要である一方、研削加工後や、ダイシング後のピックアップ時には、容易に剥離でき、また半導体ウエハを破損しない程度の低い粘着力であることが要求され、さらにウエハ表面やウエハ裏面に糊残りを生じず、これらの面を汚染しないものであることが望まれる。

#### 【 0 0 0 4 】

近年、半導体ウエハは大口径化、薄型化の傾向にあり、また酸によるウエハ裏面のエッチング工程が加わってきている。このような状況において、上記の粘着シート類に、加工中の耐水性、加工中や剥離時の非破損性、酸によるエッチング時の耐酸性、剥離容易性、非汚染性などの各種特性のバランスを保たせることが難しくなっている。また、ダイシング工程では、半導体パッケージでLOC構造のものや、ダイパッドの面積がチップよりも小さい構造のものが増加しており、これらのパッケージでは今までのパッケージと異なり、チップの裏面が直接封止樹脂に接触しているため、半導体ウエハの裏面とパッケージとの密着性が損なわれないように、ウエハ裏面の低汚染性がより重要になっている。

#### 【 0 0 0 5 】

半導体ウエハ加工用粘着シート類として、現在、最も注目されているものは、放射線硬化型の粘着シート類、すなわち、フィルム基材の片面に放射線硬化型粘着剤層を設けた粘着シート類である。この種の粘着シートは、常態時には強い粘着力を有しているため、これをウエハ表面又は裏面に貼り合わせることにより、研削加工やダイシング加工の水圧に耐える大きな粘着力が得られ、また粘着剤組成の選択などによって良好な耐酸性も期待でき、一方、上記加工後には光などの放射線を照射して、上記粘着剤層を硬化させると、その粘着力が著しく低下して、良好な剥離容易性とウエハの非破損性が得られ、またウエハの非汚染性にも比較的良好な結果が得られるなどの利点がある。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかるに、この放射線硬化型の粘着シート類は、光を照射して硬化させたときに強い臭気を発生し、作業者に不快な気持ちを抱かせたり、健康衛生の面でも決

して好ましいものとはいえなかった。また、剥離後のウエハの非汚染性は、他の粘着シート類に比べて格段に優れているが、糊残りによるミクロンオーダ又はサブミクロンオーダの汚染は依然として発生することがあり、この汚染がダイシング加工でのウエハ裏面の場合、半導体パッケージをハンダリフローした際に、チップ裏面と封止樹脂との境界での剥離の原因となり、半導体集積回路の長期的な信頼性が損なわれるという問題があった。

#### 【0007】

本発明は、このような事情に照らしてなされたもので、その目的とするところは、部材加工時等の被着体固定時には被着体から剥離しない程度の粘着力を有し、部材加工後等の再剥離時には、被着体を汚染することなく容易に剥離できる再剥離用粘着シートを提供することにある。特に、放射線硬化型の半導体ウエハ加工用粘着シート類などとして使用した場合、研削加工やダイシング加工などの加工時には大きな粘着力を示して加工目的を果たし、加工後剥離する際には放射線の照射による硬化にてウエハの破損などを生じることなく容易に剥離できるとともに、上記硬化後に強い臭気を発生せず、また糊残りによるミクロンオーダ又はサブミクロンオーダの汚染が見られない、就中ウエハ裏面の上記汚染に起因したチップ裏面と封止樹脂との境界での剥離などの心配のない再剥離用粘着シートを提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、粘着シート類の粘着剤層を構成するベースポリマーとして分子量が10万以下の低分子量重合体の含有率の低いものを用いた場合には、粘着剤層からの物品上への有機汚染がなく、例えば半導体ウエハの加工用として用いた場合、該有機汚染に起因するチップと封止樹脂間の剥離を顕著に抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、粘着剤層を備えた粘着シートであって、該粘着剤層が、分子量 $10^5$ 以下の低分子量成分の含有量が10重量%以下であるポリマーで構

成されていることを特徴とする再剥離用粘着シートを提供する。

前記粘着剤を構成するポリマーは、液体二酸化炭素又は超臨界状態の二酸化炭素中でモノマーを重合させて得られるアクリル系ポリマーであってもよい。また、前記粘着剤を構成するポリマーは、水分散系でモノマーを重合させて得られるアクリル系ポリマーや、例えばトルエンなどの有機溶剤中でモノマーを溶液重合して得られるアクリル系ポリマーであってもよい。前記再剥離用粘着シートは、例えば半導体ウエハ加工用粘着シートとして使用できる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の再剥離用粘着シートの粘着剤層を構成する粘着剤としては、粘着シート用粘着剤として慣用乃至公知のものを使用できるが、なかでもアクリル系ポリマーをベースポリマー（粘着剤の基本成分）として含むアクリル系粘着剤が好ましい。

#### 【0011】

前記アクリル系ポリマーの原料として用いられる単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチルなどの（メタ）アクリル酸 $C_{1-18}$ アルキルエステルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステルは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。また、該（メタ）アクリル酸アルキルエステルの1種又は2種以上を主モノマーとし、これと、共重合可能な他の単量体とを併用してもよい。

#### 【0012】

前記共重合可能な単量体の代表的な例として、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらの中でも、特に好適な単量体はアクリル酸である。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体は重合体に架橋結合を生じさせるのに必要な成分である。

#### 【0013】

また、前記共重合可能な単量体として、例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレンなどのスチレン系モノマー、アクリロニトリルなどのシアノ基含有モノマー、環状又は非環状の（メタ）アクリルアミド類等のアクリル系感圧性接着剤の改質用モノマーとして知られる各種のモノマーの何れも使用可能である。

これらの共重合可能な単量体の量は、前記主モノマーを含む単量体成分総量に対して50重量%以下とするのが接着性能上好ましい。

#### 【0014】

重合反応は、分解してラジカルを生成させる開始剤の助けによって行うことができ、ラジカル重合に用いられる何れの開始剤も使用できる。このような開始剤として、特に40～100℃の温度で重合を行う際には、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ラウリルペルオキシドなどの有機過酸化物や、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物が広く用いられる。また、20～40℃の温度で重合を行う場合には、二元開始剤（Redox開始剤）が用いられ、その例としてジベンゾイルペルオキシドとジメチルアニリンの二元系等が挙げられる。

#### 【0015】

開始剤の使用量は上記アクリル系モノマーを重合させる際に通常用いられる量でよく、例えば、モノマー100重量部に対して、0.005～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度である。

#### 【0016】

本発明の重要な特徴は、粘着剤を構成するベースポリマーとして、分子量10万以下の低分子量成分の含有量が10重量%以下であるポリマーを用いる点にある。このようなポリマーは、例えば、液体二酸化炭素又は超臨界状態の二酸化炭素を希釈剤として用い、この中でモノマーを重合させることにより得ることができる。なお、ポリマー中の前記低分子量成分含有量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法（GPC法）により求めることができる。

#### 【0017】



前記希釈剤として用いられる二酸化炭素の使用量は、全モノマー成分100重量部に対して、例えば5～2000重量部、好ましくは20～900重量部程度である。重合は、例えば5.73～40MPa程度の圧力に調整された二酸化炭素中、例えば20～100℃程度の温度下、通常10時間程度行われる。重合の圧力、温度は必要に応じて数段階に設定されてもよい。

## 【0018】

希釈剤として二酸化炭素を用いるとその希釈効果により重合中も系が終始低粘度に保たれ攪拌の効果が良くなる上、ラジカル連鎖移動を起こさないのので、従来の有機溶剤で合成されるポリマーと比較して低分子量成分の少ない高分子量のポリマーが得られる。このため、このようなポリマーを接着剤のベースポリマーとして用いることにより、凝集力に優れ、かつ接着力にも優れるとともに、被着体に対して低汚染性の感圧性接着剤を得ることができる。

希釈剤としては通常は二酸化炭素のみで充分であるが、必要に応じて混合性の改良などのために少量の有機溶媒を含んでもよい。

## 【0019】

なお、前記分子量10万以下の低分子量成分の含有量が10重量%以下であるポリマーは、モノマーの種類に応じて、開始剤の種類や量、重合温度や重合時間等の重合条件を適宜設定することにより、例えば、トルエン、酢酸エチルなどの有機溶剤を希釈剤とし、この中でモノマーを溶液重合させることにより得ることもできる。この溶液重合は、例えば、冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置などを備えた反応容器中で行うことができる。有機溶剤の使用量は、全モノマー成分100重量部に対して、例えば5～2000重量部、好ましくは20～900重量部程度である。

## 【0020】

また、前記分子量10万以下の低分子量成分の含有量が10重量%以下であるポリマーは、水分散系でモノマーを乳化重合させることにより得ることもできる。乳化重合の方法は特に限定されず、水に乳化分散した単量体混合物を一括仕込みして重合させる方法、或いは滴下法など、目的又は用途に応じて任意の手法を採用できる。乳化重合に用いる乳化剤としては、特に限定されないが、ノニオン

系界面活性剤及び／又はアニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。乳化剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0021】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。一方、アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。乳化剤の使用量は、要求する粒子径等に応じて適宜選択できるが、例えば、ノニオン系界面活性剤或いはアニオン系界面活性剤を単独で用いる場合には、一般に、全モノマー成分100重量部に対して、0.3～30重量部程度であり、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤とを併用する場合には、全モノマー成分100重量部に対して、前者が0.2～20重量部、後者が0.1～10重量部程度である。

#### 【0022】

上記方法により合成されたポリマーはそのまま粘着剤のベースポリマーとして用いることもできるが、通常は粘着剤の凝集力を向上させる目的で架橋剤を配合して用いる。アクリル系粘着剤の架橋構造化は、アクリル系重合体を合成する際に内部架橋剤として多官能（メタ）アクリレートなどを添加するか、あるいはアクリル系重合体を合成した後に外部架橋剤として多官能のエポキシ系化合物やイソシアネート系化合物などを添加することにより実施できる。その他、放射線照射による架橋処理を施してもよい。これらの中でも、架橋構造を形成する好ましい方法は、外部架橋剤として多官能性エポキシ化合物や多官能性イソシアネート化合物を配合する方法である。なお、ここでいう多官能性とは2官能性以上を意味する。

#### 【0023】

多官能性エポキシ化合物には、分子中に2個以上のエポキシ基を有する種々の化合物が含まれ、その代表的な例として、例えば、ソルビトールテトラグリシジ

ルエーテル、トリメチロールプロパングリシジルエーテル、テトラグリシジルー1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジルーm-キシレンジアミン、トリグリシジルーp-アミノフェノールなどがある。また、多官能イソシアネート化合物には、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する種々の化合物が含まれ、その代表的な例として、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0024】

これらの架橋剤は単独で又は2種以上を組み合わせて使用でき、その使用量は、アクリル系共重合体の組成や分子量などに応じて適宜選択できる。その際、反応を促進させるために、粘着剤に通常用いられるジブチルスズラウレートなどの架橋触媒を加えるようにしてもよい。また、粘着剤には、必要に応じて慣用の添加剤を配合してもよい。

#### 【0025】

本発明の再剥離用粘着シートは、このような粘着剤からなる粘着剤層を備えていればよく、基材の少なくとも片面に前記粘着剤層を設けた粘着シート、及び基材を有しない粘着剤層のみの粘着シートの何れであってもよい。なお、粘着剤層の保護のため、使用時まで該粘着剤層上に剥離フィルムを積層しておくのが好ましい。また、本発明の粘着シートの形態は、特に限定されず、シート状やテープ状などの適宜な形態を採りうる。

粘着剤層の厚さは、用途等に応じて適宜選択でき、例えば5～100 $\mu$ m、好ましくは10～40 $\mu$ m程度である。

#### 【0026】

前記基材としては、粘着シートに通常用いられる基材であればよく、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂などのプラスチックフィルム（又はシート）；発泡体シート；金属箔；不織布；紙などが用いられる。これらの基材は、1種又は2種以上を組み合わせて使用してもよく、また片面又は両面にコロナ処理などの表面処理を施したものであってもよい。この基材の厚さは、取扱性等を損なわない範囲

で適宜選択できるが、一般に50～300 $\mu$ m程度、好ましくは70～200 $\mu$ m程度である。

## 【0027】

粘着剤層は、例えば、二酸化炭素を含んだ高圧の状態からダイスなどの口を通して大気圧下に放出し薄膜化して形成してもよく、大気圧下に戻して採取したポリマーを一旦トルエンや酢酸エチルなどの有機溶媒中へ再溶解し、従来のロールコートなどの塗工法により薄膜化して形成してもよい。また、ポリマーを溶液重合や乳化重合により製造する場合には、得られたポリマー溶液又はポリマーの水分散液を慣用の方法で基材等に塗工することにより粘着剤層を形成できる。このようにして、被着体、基材又は剥離紙などに塗工、形成された粘着剤層は、必要に応じて、乾燥工程やこの工程後の光照射や電子線照射工程などにより架橋処理されて使用に供される。

## 【0028】

本発明の再剥離用粘着シートは、半導体デバイス製造におけるウェハ裏面研削用粘着シートなどの部材加工用粘着シートとして好適に用いられるが、この用途に限定されるものではなく、その使用時或いは使用終了時点において粘着シート類の剥離を伴うような、種々の物品や部材の製造及び加工、各種製造装置などにおける異物等の除去、部材の表面保護、マスキング等に広く適用できる。

## 【0029】

## 【実施例】

次に、実施例に基づき本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下において、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量%をそれぞれ意味する。

## 【0030】

## 参考例1

アクリル酸n-ブチル100部、アクリル酸5部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を25℃の状態で内容量500mlのステンレス製高圧容器に全体が200gとなるように配合して投入し、攪拌羽根により攪拌しながら徐々に高純度二酸化炭素を流し込み2MPaの圧力に一旦保持した。数秒後、排

出口から二酸化炭素を排出し高圧タンク中に残存する空気を二酸化炭素で置換した。上記操作の後、同様にして25℃の状態を高純度二酸化炭素を投入し、一旦7MPaの圧力に保持した。その後、容器を加温して内部の温度を60℃まで上昇させた。温度が60℃に到達した時点でもう一度高純度二酸化炭素を投入し内部の圧力を20MPaに調節した。この状態で約12時間保持して重合を行った後、大気圧下に戻して参考例1のポリマーを得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は168万であり、分子量が10万以下の成分の含有率は2.9%であった。

#### 【0031】

##### 参考例2

温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた内容量500mlの三口フラスコ型反応器内に、アクリル酸n-ブチル100部、アクリル酸5部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部、酢酸エチル200部を全体が200gとなるように配合して投入し、窒素ガスを約1時間導入しながら攪拌し、内部の空気を窒素で置換した。その後、内部の温度を60℃にし、この状態で約6時間保持して重合を行い、参考例2のポリマー溶液を得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は165万であり、分子量が10万以下の成分の含有率は13.1%であった。

#### 【0032】

##### 参考例3

アクリル酸2-エチルヘキシル77部、N-アクリロイルモルホリン20部、アクリル酸3部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部を25℃の状態の内容量500mlのステンレス製高圧容器に全体が200gとなるように配合して投入し、攪拌羽根により攪拌しながら徐々に高純度二酸化炭素を流し込み2MPaの圧力に一旦保持した。数秒後、排出口から二酸化炭素を排出し高圧タンク中に残存する空気を二酸化炭素で置換した。上記操作の後、同様にして25℃の状態を高純度二酸化炭素を投入し一旦7MPaの圧力に保持した。その後、

容器を加温して内部の温度を60℃まで上昇させた。温度が60℃に到達した時点でもう一度高純度二酸化炭素を投入し内部の圧力を20MPaに調節した。この状態で約12時間保持して重合を行った後、大気圧下に戻して参考例3のポリマーを得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は124万であり、分子量が10万以下の成分の含有率は9.52%であった。

#### 【0033】

##### 参考例4

温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた内容量が500mlの三つ口フラスコ型反応器内に、アクリル酸2-エチルヘキシル77部、N-アクリロイルモルホリン20部、アクリル酸3部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、酢酸エチル200部を全体が200gとなるように配合して投入し、窒素ガスを約1時間導入しながら攪拌し、内部の空気を窒素で置換した。その後、内部の温度を60℃にし、この状態で約6時間保持して重合を行い、参考例2のポリマー溶液を得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は112万であり、分子量が10万以下の成分の含有率は18.39%であった。

#### 【0034】

##### 参考例5

温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた内容量が500mlの三つ口フラスコ型反応器内に、アクリル酸2-エチルヘキシル73部、アクリル酸n-ブチル10部、N, N-ジメチルアクリルアミド15部およびアクリル酸5部、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.15部、酢酸エチル100部を全体が200gとなるように配合して投入し、窒素ガスを約1時間導入しながら攪拌し、内部の空気を窒素で置換した。その後、内部の温度を58℃にし、この状態で約4時間保持して重合を行い、参考例5のポリマー溶液を得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は93万であり、分子量が10万以下の成分の含有率は7.5%であった。

## 【0035】

## 参考例6

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸ブチル59部、メタクリル酸ブチル40部およびアクリル酸1部からなる単量体混合物、重合開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド0.02部、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.5部、水100部を乳化分散後、乳化重合し、参考例6の水系分散体を得た。

このポリマーのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ法により測定される重量平均分子量は210万(ゾル分)であり、分子量が10万以下の成分の含有率は8.9%であった。

## 【0036】

## 実施例1

参考例1で得られたポリマー20gを酢酸エチル80g中に溶解し、ポリイソシアネート化合物0.2g、多官能エポキシ化合物を0.4g添加して均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが50 $\mu$ mのポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、乾燥オーブンにて70℃および130℃で各々3分間乾燥して、厚さが35 $\mu$ mの接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0037】

## 比較例1

参考例2で得られたポリマー溶液100gにポリイソシアネート化合物0.33g、多官能エポキシ化合物を0.66g添加して均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが50 $\mu$ mのポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、乾燥オーブンにて70℃および130℃で各々3分間乾燥して、厚さが35 $\mu$ mの接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0038】

## 実施例 2

参考例 3 で得られたポリマー 20 g を酢酸エチル 80 g 中に溶解し、ポリイソシアネート化合物 0.4 g、多官能エポキシ化合物を 0.2 g 添加して均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが 50  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、乾燥オープンにて 70℃ および 130℃ で各々 3 分間乾燥して、厚さが 35  $\mu\text{m}$  の接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0039】

## 比較例 2

参考例 4 で得られたポリマー溶液 100 g にポリイソシアネート化合物 0.3 g、多官能エポキシ化合物を 0.66 g 添加して均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが 50  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、乾燥オープンにて 70℃ および 130℃ で各々 3 分間乾燥して、厚さが 35  $\mu\text{m}$  の接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0040】

## 実施例 3

参考例 5 で得られたポリマー溶液 100 g にポリイソシアネート化合物 0.3 g、多官能エポキシ化合物を 0.66 g 添加して均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが 50  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、乾燥オープンにて 70℃ および 130℃ で各々 3 分間乾燥して、厚さが 35  $\mu\text{m}$  の接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0041】

## 実施例 4

参考例 6 で得た水系分散体 100 g、オキサゾリン基含有水溶性架橋剤 3 g を均一になるまで攪拌した。その溶液を、厚さが 50  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムからなるフィルム基材上に塗布し、厚さが 10  $\mu\text{m}$  の接着剤層を形成し、再剥離性の接着シートを作製した。

## 【0042】



## 評価試験

実施例及び比較例で得られた各粘着シートについて、接着力及び対ウェハ有機物汚染性を下記の方法により試験、評価した。その結果を表 1 に示す。

## (接着力)

実施例及び比較例で作製した粘着シートのテープ片を、表面を # 2 8 0 のサンドペーパーで仕上げたステンレス板に 2 k g のローラを 1 往復して圧着し、3 0 分間放置した後、常態での対ステンレス板 1 8 0 °C 引き剥がし接着力 (N / 1 0 m m 幅) を測定した。なお、引き剥がし速度は 3 0 0 m m / m i n とした。

## (対ウェハ有機物汚染性)

実施例及び比較例で作製した粘着シートのテープ片をアルミ蒸着ウェハに貼付け、4 0 °C 中に 1 日放置後、テープ片を剥離し、ウェハ上に転写した有機物の量を E S C A (model 5 4 0 0 アルバックファイ社製) を用いて測定した。また、全くテープを貼り付けていないウェハについても同様に分析し、検出された炭素原子の増加量により有機物の転写量 (atomic%) を評価した。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

表 1

	接着力 (N / 1 0 m m)	対ウェハ有機物 汚染 (atomic%)
実施例 1	6 . 1 8	2 . 5
比較例 1	5 . 2 0	1 8 . 7
実施例 2	1 . 7 7	1 4 . 0 5
比較例 2	0 . 9 8	2 4 . 9 4
実施例 3	2 . 1 0	4 . 8 0
実施例 4	1 . 2 1	1 0 . 3

表 1 より明らかなように、実施例の粘着シートでは、対応する比較例の粘着シートと比較して接着力が強く、しかもウェハに対する有機物汚染が著しく少ないことが分かる。

【0044】

## 【発明の効果】

本発明の再剥離用粘着シートによれば、低分子量成分の少ない高分子量のポリマーを粘着剤のベースポリマーとして用いるで、凝集力に優れ、なおかつ接着力にも優れ、部材加工時等の被着体固定時には被着体から剥離しない程度の適度な粘着力を示し、部材加工後等の再剥離時には、被着体を汚染することなく容易に剥離できる。特に、放射線硬化型の半導体ウエハ加工用粘着シート類などとして使用した場合、研削加工やダイシング加工などの加工時には大きな粘着力を示して加工目的を果たし、加工後剥離する際には放射線の照射による硬化によりウエハの破損などを生じることなく容易に剥離できるとともに、上記硬化後に強い臭気を発生せず、また糊残りによるミクロンオーダ又はサブミクロンオーダの汚染が見られない。従って、上記汚染に起因したチップ裏面と封止樹脂との境界での剥離などの恐れがない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 部材加工時等の被着体固定時には被着体から剥離しない程度の粘着力を有し、部材加工後等の再剥離時には、被着体を汚染することなく容易に剥離できる再剥離用粘着シートを得る。

【解決手段】 再剥離用粘着シートは、粘着剤層を備えた粘着シートであって、該粘着剤層の粘着剤が、分子量  $10^5$  以下の低分子量成分の含有量が 10 重量% 以下であるポリマーで構成されていることを特徴とする。前記粘着剤を構成するポリマーは、液体二酸化炭素又は超臨界状態の二酸化炭素中でモノマーを重合させて得られるアクリル系ポリマーであってもよい。前記再剥離用粘着シートは、例えば半導体ウエハ加工用粘着シートとして使用できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社